

B 5300

M D 5155  
KÖZLEMÉNY

A SZEGEDI M. KIR. HORTHY MIKLÓS TUDOMÁNYEGYETEM  
GYÓGYSZERÉSZETI INTÉZETE ÉS EGYETEMI GYÓGYSZERTÁRA  
LABORATORIUMÁBÓL

IGAZGATÓ: DÁVID LAJOS DR. E. C. NY. RK. TANÁR.

---

**Adatok  
a Kalium sulfoguajacolicum  
és Syrupus kalii sulfoguajacolici  
értékmeghatározásához**

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA:

VETRÓ LAJOS

SZEGED

1944.

000000

B 5300



=====

ADATOK A KALIUM SULFOGUAJACOLICUM ÉS  
SYRUPUS KAL.SULFOGUAJACOLICI VIZSGÁLATÁHOZ.

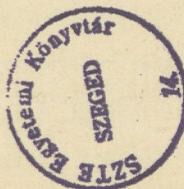
=====

Doktori értekezés.

Írta:

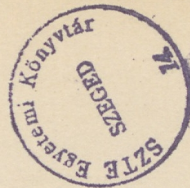
Vetró Lajos

Szeged  
1944





B 5300



SZTE Egyetemi Könyvtár



J000710191



D 5155



A kálium sulfoguaiaecolicum a IV. Magyar Gyógyszerkönyvben hivatalos, csaknem szagtalan, fehér kristályos por.

A gyógyászatban a tüdőtuberculosis akut és chronicus bronchitiseknél, valamint bronchopneumonia esetében használják. Bronchard és Grimber <sup>1/</sup> ajánlotta először /1877-ben/ chronicus meghűléseknél. Hirschfelder és Winternitz a pneumococcus, Guttman és Loewenstein pedig a tuberculosis bacteriumra kifejtett hatását vizsgálták és a tuberculosis specificumaként ajánlották. Guttman <sup>2/</sup> szerint a phenolhoz hasonlóan desinficiáló hatása van és még nagy hígításban is előli a tuberculosis bacteriumokat. Alig hihető azonban, hogy a szervezetben el tudnánk érni olyan koncentrációt, mely a tuberculosis bacteriumokat megölné, vagy akár fejlődésüket megakadályozná. Inkább hihető, hogy nagy elterjedtségét indirekt

---

1/ Meyer-Gottlieb: Pharmakologie.

2/ Vajna István dr.: "Tuberculosis" 1935. /12/.



uton az anyagcserére és a betegek közérzetére gyakorolt kedvező befolyásának köszönheti.

A gyomorba jutott thiocol amarumként hat, fokozza a secretiót és ezáltal jobb étvágyat és tökéletes emésztést biztosít.

Baktericid hatása megakadályozhatja a belek tuberculosisos megbetegedését. A felszívódott kalium sulfogiajacolicum egyrészt lázcstillapítóként hat, hasonlóan egyéb phenolszermazékokhoz, melyek szintén bénítólag hatnak a hőcentrumra, másrészt a légutakon keresztül guajacol választódik ki, amit a lehellet guajacol szaga árul el. Az itt kiválasztott guajacol egyrésztől desinficiáló hatását fejt ki, másrésztől a csillószőrös hámra és bronchiális mirigyre gyakorol izgató hatást, minek következtében a secretum felhigul és a beteg kevés köhögéssel bőséges váladékot ürít, megteremtve ezáltal a gyógyulás előfeltételét, a tüdők nyugalma. Adagja 1.- gr napjában 2-3 -szor.

8 súlyrész vízben oldódik, alkoholban és aetherben oldhatatlan.

Vizes oldata a lakmuszt gyengén kékre

festi. Izzító lemezkén hevítve megömlik, majd erős fellángolással elég. A szintelen lángot fakóibolyára festi, mely indigóoldattal telt prizmán át nézve ibolyavörösnek látszik. /Kalium./ Vizes oldata  $\text{FeCl}_3$ -al kékesviola színt ad. /Phenolszármazék./

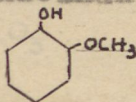
Vizes oldata néhány csepp glycerines natrium sulfid oldattól ne változzék, még akkor sem, ha hig sósavval megsavanyítjuk /I,II, III.o. fémszennyezés/.

Vizes oldata hig sósavval megsavanyítva baryumchlorid oldattal ne változzék /sulfat szennyezés kizárása/.

Op-ja  $212-215^{\circ}\text{C}$  között van.

#### Chemíája.

A kalium sulfaguaejacolicum előállításánál a guajacol a kiindulási anyag, mely az orthodihydroxylbenzolnak a monomethylaethere.<sup>3/</sup>



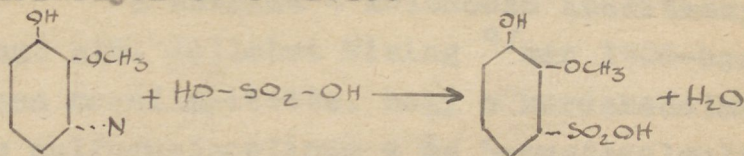
---

3/ Kommentar des D.A.B. 6. 1928. 840.old.

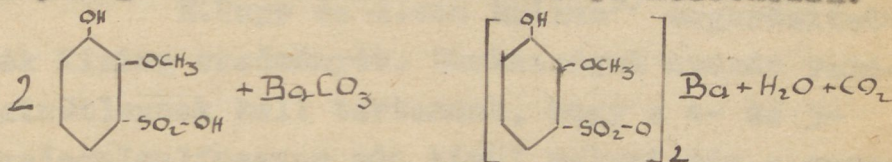


A guajacol 30 C°-on olvadó kristályokból álló, kellemes szagu vegyület. Szabad hydroxylja révén könnyen oldódik lugokban és FeCl<sub>3</sub>-al színreakciót ad, ami szintén phenolos jellegének tulajdonitható.

A guajacolból állítják elő synthetikusán a kalium sulfogujacolt, oly módon, hogy conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-el kezelik. Az 1 molekula guajacolból és 3 molekula conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-ból álló reactionelegynél arra kell törekedni, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 60 C° fölé.

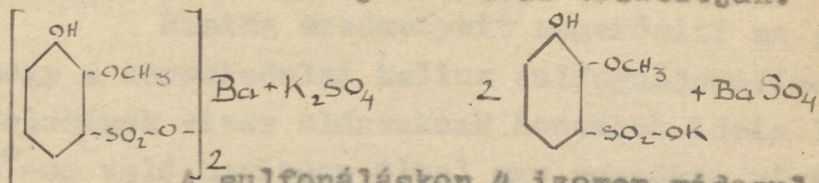


A reakció lezajlása után a reactionelegyet vízzel higitják és a fölös kénsavat BaCO<sub>3</sub>-al BaSO<sub>4</sub> alakjában lecsapják, a guajacolsulfosavnak pedig vízben oldódó bariumsója keletkezik.

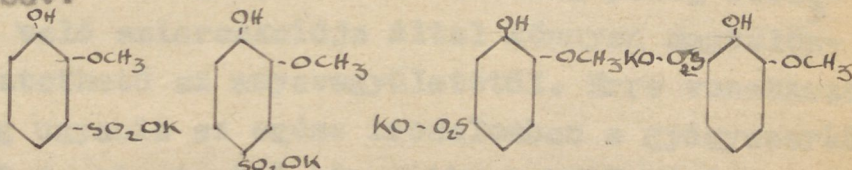


A csapadékos folyadékot filtrálják. A szüredéket K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-el elbontják kalium sulfo-

guajacolra és  $\text{BaSO}_4$ -ra és az így kapott söt többszöri átkristályosítással tisztítják.



A sulfonáláskor 4 izomer módosulat lehetséges és pedig 3-, 4-, 5-, 6- guajacolsulfosav.

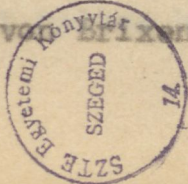


E szerint 4 különböző készítmény fordulhat elő. Jóllehet Rising <sup>4/</sup> már 1906-ban helyesen megállapította, hogy a kereskedelmi kalium sulfoguajacolicum 4 és 5-guajacolsulfosavas kalium, mégis az a nézet volt sokáig uralkodóban, hogy a kereskedelmi kalium sulfoguajacolicum a 6 guajacolsulfosav kaliumsója.

E. Rupp és A. von Brixen <sup>5/</sup> megerősítették Rising eredményét. Munkásságuk nyomán valószínűtlennek kell tartanunk, hogy a 4- és 5-guajacolsulfosavas són kívül valami más a keres-

4/ A. Rising: 39. kötet 3685. old.

5/ E. Rupp és A. von Brixen: Archiv. Pharm. 1926. 686. old.





kedelemben egyáltalán előfordulna.

Rising eredményeit megerősíti az a tér hogy a kereskedelmi kalium sulfoguaajacolicum-féleségek vizes oldatuknak hosszabb ideig  $130^{\circ}\text{C}$ -on való hevítése által egy egységes vicinális kalium sulfoguaajacolicumot adnak. Ez a kalium sulfoguaajacolicum-féleség pedig  $\text{FeCl}_3$ -al való színreakciója által könnyen megkülönböztethető az anyavegyületétől. Erre vonatkozólag ugyanis az egész irodalomban a gyógyszerkönyvek és kiegészítő könyveknek különböző kiadásai ban általános a vélemény arra vonatkozóan, hogy a kalium sulfoguaajacolicum vizes oldata  $\text{FeCl}_3$ -al kékesviolára színeződik.

Az V. holland gyógyszerkönyv ezt a reakciót több fázisban írja le, de végeredményében nem tér el attól, hogy pár csepp  $\text{FeCl}_3$ -tól kékes szín áll elő, mely több  $\text{FeCl}_3$  hatására a vörösbarnán keresztül a kékesviolába megy át. A vicinális kalium sulfoguaajacolicum pedig Rising, Rupp és v.Brixen egyöntetű véleménye szerint zöld színt ad. Hogy ez a vicinális kalium sulfoguaajacolicum 6 vagy 3 állásu-e, az vitás. Rising a kérdést nyitva hagyja, Rupp és v.Brixen

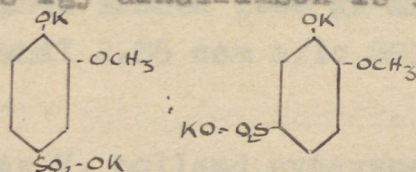
azt vallják, hogy 3-as állásu, mivel a só diazo-oldattal nem kapcsolható.

Kétségtelen, hogy valamennyi kereskedelmi áru 4 és 5 guajacolsulfosavas kalium. Rupp és v.Brixen a fentemlitett guajacolsulfosavaknak a következő reakcióit írja le:

4-guajacolsulfosav	5-guajacolsulfosav
Vízmentes prizmák	2 mol.vízzel kristályosodó kristálytűk
100 sr.vizben 13.6 sr.oldódik	100 sr.vizben 65.8 sr. oldódik.
Alkoholba csaknem oldhatatlan.	Forró alkoholban elég jól oldódik.
A bázisos sók vizben jól oldódnak.	
$\text{HNO}_3$ -al dinitroguajacolból álló csapadék.	$\text{HNO}_3$ -tól nincs csapadék.
Ólomacetáttal csapadékot ad.	Ólomacetáttól nincs csapadék.
Ólomecettel csapadék.	Ólomecettel csapadék.
$\text{FeCl}_3$ -tól tiszta kék színészódás.	$\text{FeCl}_3$ -al violás színészódás
Ammonias $\text{CaCl}_2$ -dal csapadék.	Ammonias $\text{CaCl}_2$ -dal nincs csapadék.



A sulfoncsoport hydrogenjén kívül a phenolgyök hydrogenje helyébe is léphet sóképző fém és így dikáliumsók is lehetségesek:



Ezek a dikáliumsók tényleg léteznek és lényegesen jobban oldódnak, mint a monokáliumsók. Míg a monokáliumsók lakmusszal csak gyengén lugosan reagálnak, methylorangeval szemben pedig semlegesek, addig a dikáliumsók erősen bázisos karakterűek. Mivel pedig a kálium sulfogvajacolicumot általában mint olyan sót írják le, melynek vizes oldata a lakmuspapírt kékre festi, így bizonyíték van arra nézve, hogy a kereskedelemben előforduló készítmények bizonyos mértékben tartalmaznak dikáliumsót is.

Rupp és v. Brixen megállapították, hogy a kereskedelmi kálium sulfogvajacolicum "extra jól oldódik", ami magas dikáliumsó tartalmának tulajdonítható.

Az a tény, hogy a monokáliumsók methylorangeval semlegesesen reagálnak, teszi le-

hatóvé, hogy a kalium sulfoguaiajolicumnak dikáliumsó-tartalmát titrimetrikusan meghatározhassuk. Rupp és v. Brixen az általuk vizsgált készítményeknél minden 1.00 gr kalium sulfoguaiajolicumnál 2.85 ccm n/10 HCl felhasználásáról írnak.

Az V. holland gyógyszerkönyv fentnevezett szerzők által ajánlott módszert tette magáévá és 1.00 gr kalium sulfoguaiajolicumot 20 ccm vízben oldva dimethylamidoazobenzol indikátor mellett 3.6 ccm maximális n/10 HCl fogyasztást enged meg.

Az 5- sulfoguaiajolat - Rupp és v. Brixen szerint - hasonlóan a dikáliumsóhoz szintén két mol. kristályvízzel kristályosodik. Ebből az következik, hogy a kereskedelmi áru nem tartalmazhat 100 %-ban kalium sulfoguaiajolicumot. Ennek a követelménynek csak a 4-sulfoguaiajolat felel meg.

A két molekula kristályvízzel kristályosodó 5 kalium sulfoguaiajolicum a tiszta monokáliumsónak 87.05 %-át, míg az ugyancsak 2 molekula kristályvizet tartalmazó dikáliumsó



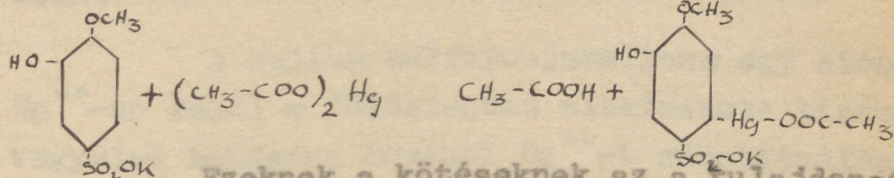
csak 76.57 %-át tartalmazza. A D.A.B. 6. sem a formulázásnál, sem a tartalmi meghatározásnál nincs tekintettel a kalium sulfoguaajacolicum kristályviz, valamint dikáliumsó tartalmára.

### Tartalmi meghatározás.

A D.A.B. 6. megköveteli, hogy a kalium sulfoguaajacolicum legalább 96.9 % tiszta kalium sulfoguaajacolicumot tartalmazzon. Ez a követelmény túl magas és a praeparatum egyéb tulajdonságaival nem egyezik. A holland gyógyszerkönyv adata szerint számítva - hogy mennyi dikáliumsónak felel meg 3.6 ccm n/lo HCl - úgy 10.4 %-ot kapunk, ami 8 % vízmentes dikáliumsóval aequivalens. A fennmaradó 89.6 % monokaliumsó keveréknek tehát majdnem teljesen 4-sulfoguaajacolatból /vízmentes/ kellene állani, ami Rupp és v.Brixen adatai alapján nem valószínű. Nevezett szerzők a 4- és 5-sulfoguaajacolat keveredési arányát úgy adják meg, hogy a gyógyszerkönyv által megkövetelt tartalmat csak oly kevéssé érik el, hogy azt nem mint legkisebb, hanem mint esetleg előforduló legmagasabb tartalomnak tekinthetjük. Ennek ellenére lehet-

séges, hogy a gyógyszerkönyv előírása szerint megkivánt, vagy még talán magasabb tartalmat is elérik, ami azonban nem a készítmény magas hatóanyagtartalma mellett szól, hanem azt bizonyítja, hogy a gyógyszerkönyv eljárása bizonyos körülmények között téves eredményt szolgáltat. A D.R.B.6. Rupp<sup>6/</sup> módszerét lényegtelen változtatással átvette.

A módszer azon alapszik, hogy a benzolderivat, hasonlóan egyéb organicus kötésekhez, higanyacetattal kezelve Hg-t substituál, oly módon, hogy a fém egy H atom kilépése mellett közvetlenül a benzolgyűrűkhöz kötődik.

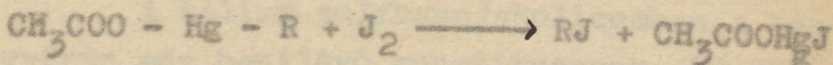


Ezeknek a kötéseknek az a tulajdonságuk, hogy bennük a higany componens az anorganicus qualitativ analízis módszereivel nem mutatható ki. Tehát H<sub>2</sub>S-el sulfidként nem választható le, jódózva azonban felszabadítható orga-

6/ Rupp: Archiv.Pharm. 256. 192.old.



nicus kötéséből. /Iugol-oldattal/.



A keletkezett mercurijodoacetat a fölös jódkalival előbb mercurijodiddá alakul /HgJ<sub>2</sub>/, majd komplexet /K<sub>2</sub> HgJ<sub>4</sub> / alkot és ismét feloldódik.

Egy molekula kalium sulfoguaajacolicum tehát 2 atom elemi jódot köt meg, miáltal jódguaajacolsulfosavas kalium keletkezik. Mivel a jód organicus kötésben van, a jódozáshoz vett fölös jód megtitrálható, s így a kalium sulfoguaajacol tartalom titrimetricusan meghatározható.

A kalium sulfoguaajacolicum egy atom Hg<sup>++</sup>-on felül a fölöslegben alkalmazott higanyvegyület hatására további Hg<sup>++</sup>-t substituálhat.

Az irodalomban erre nézve számos utalás történt. E. Manuelli <sup>7/</sup> egymaga ötféle mercuriguaajacolatot ír le, amelyeket egytől-egyig higanyacetattal történő kezeléskor nyert.

---

7/ E. Manuelli prof.: Chem. Zentralblatt 1923. I. 1081. old.



A kalium sulfoguaajakolicumban a benzolgyűrűn már bentlévő substituensek  $/\text{OH}, \text{OCH}_3/$  a  $\text{Hg}^{++}$  belépésére irányító hatást fejtenek ki. A 4 kalium sulfoguaajacolicumnál már a hydroxylcsoportéhoz viszonyítva ortho-, viszont az 5 kalium sulfoguaajakolicumnál egy ortho és egy para helyzetben nyílik substituálásra lehetőség. Erre nézve mind a gyakorlat, mind az elmélet egyező véleményen van, mert mindkettő kimondja, hogy higanysó feleslege jelenlétében dimercurisubstituensek keletkeznek, amit Rupp is beismert és amire később v. Bümning<sup>8/</sup> is rámutatott. A mercurisó kis feleslegére a reakció keresztülvitelekor szükség van, mert a vizsgálandó készítmény kalium sulfoguaajacolicum tartalma ismeretlen. Hamisított  $/\text{K}_2\text{SO}_4\text{-al}/$  áru esetében az alkalmazott higanysó felesleg nagyobb lesz, mint tiszta készítmény esetében. Még abban az esetben sem valószínű, hogy megbízható eredményt ad a D.A.B.6. módszere, ha a kvalitatív vizsgálat szerint a készítmény szulfat szennyezést nem tartalmaz. Nem kívánt reakció-

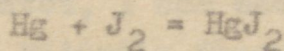
---

8/ Bümning: Archiv.Pharm.1926. 264. 463.old.



ra még abban az esetben is számíthatunk, ha a qualitativ vizsgálatkor anorganicus hamisítást nem találtunk. De a kísérleti feltételektől való legcsekélyebb eltérés is elégséges ahhoz, hogy a módszer téves értéket adjon. Ugyanis 0.20 gr kalium sulfoguaiajolicum tökéletes monomercurizálásához csak 0.32 gr higanyacetat szükséges, tehát, ha az alkalmazott 0.40 gr felhasználódik, akkor a vizsgált készítmény 125 %-os, ami pedig nem lehetséges.

A módszer további hátránya, hogy a mercuriacetát nem állandó vegyület, rövid idő alatt mercuroacetátra és fémhiganyra esik szét. Mindkét anyag fogyaszt jódot:



A mercuracetat is jódot használ el, miközben mercurisóvá oxydálódik.

Ha a mercuriacetátot ex tempore készítjük higanyoxydból és ecetsavból, úgy megbízhatóbb reagenst kapunk, bár itt is számolnunk kell a helytelen eltartás folytán keletkező esetleges fekete mercurooxyd tartalommal. 0.40 gr mercuriacetát 0.27 gr mercurioxydnak felel meg.

Rupp 0.30 gr  $\text{HgO}$  felhasználását írja elő, amit ecetsavban kell oldani.

A meghatározás kivitele a következő:

0.20 gr kalium sulfoguaiajolicumot kémcsőbe teszünk, hozzámérünk 0.40 gr higanyacetátot, 1 ccm ecetsavat és 15 ccm vizet. Vizfűrdőn tartjuk félóráig, ezalatt a mercurálás végbe megy. Lehűlés után quantitative egy titráló lombikba mossuk és adunk hozzá 25.00 ccm n/lo jódooldatot, valamint 1.2 gr jódkalit. Ezután a fölös jódot n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -al, indikátorul keményítőoldatot használva, visszamérjük.

Ugyanekkor másik csőbe 0.40 gr higanyacetátot, 1 ccm ecetsavat, 15 ccm vizet mérünk le. Félóráig főzzük, majd lehűlés után 5 ccm n/lo jódooldatot és 1.2 gr jódkalit adunk hozzá. A visszamérésnél elfogyott n/lo jódooldattal aequivalens n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldat ccm-einek a számát hozzáadjuk a kalium sulfoguaiajolicum tartalmi meghatározásánál elfogyott n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ccm-einek számához. Az ily módon korrigált érték legfeljebb 9 ccm, amit levonva a 25 ccm jódooldatból, kapjuk az elhasznált n/lo jódooldatot.



ccm-einek a számát.

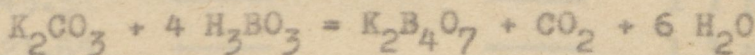
1 ccm n/lo J = 0.012111 kal.sulfoguaajak.

16 ccm jódfogyasztás /0.20 gr thiocol esetében/ = 96.9 %.

A kalium sulfoguaajacolicum tartalmi meghatározása a "K" componens alapján.

A kalium sulfoguaajacolicum tiszta sulfoguaajacolat tartalma meghatározható a kalium componens alapján is. Ezen az elven alapszik Dr.Schulek Elemér kalium sulfoguaajacolicum meghatározása is.

Az eljárás elve azon az általánosan ismert tapasztalaton alapszik, hogy midőn a szerves savak kaliumsóját elégetjük  $K_2CO_3$  keletkezik. Ha az elégetés főlös orthoborsav  $H_3BO_3$  jelenlétében történik, úgy a kalium carbonat a borsavval kalium pyroboratot ad:

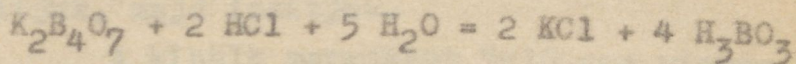


A kalium pyroborat vizes oldatban lugosan hydrolysal:

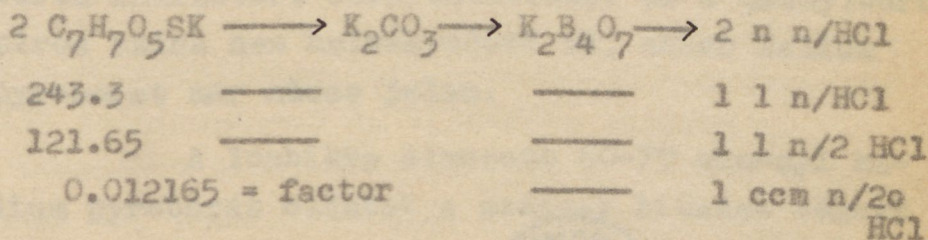


tehát igen jól disszociáló kalilug és nagyon rosszul disszociáló bórsav keletkezik. Ha a hydrolysis alatt termelődött kalilugot HCl mérőoldattal titráljuk, akkor metylvörös indikátor alkalmazása mellett a fölös bórsav nem fogja zavarni mérésünk eredményét. A metylvörös átcsapási zónája ugyanis  $p_H$  4.4 - 6.2 között van.

A kalium pyroborát a HCl mérőoldattal a következőkép reagál:



A kalium sulfoguaajacolicum egy molekulájában egy atom kalium van, tehát elégetéskor két molekulájából lesz egy molekula kalium carbonat, illetőleg egy molekula kalium pyroborat, mely utóbbi meghatározására 2 liter n/lo HCl szükséges:





A meghatározás kivitele a következő:  
Egy kb. 50 ccm-es porcellán tálba bemérünk pontosan 0.04 gr-nyi kalium sulfogujacolicumot, vagy ennek megfelelő 0.50 gr-nyi syrupus kali sulfogujacolicum-t és 0.20 gr alkálimentes borsavot; kevés vízzel felhígítjuk, majd vízfürdön bepároljuk és 130 C°-on szárazra pároljuk. A száraz maradékot asbest drótháló felett óvatosan elszenesítjük. A felpuffadt szenes maradékot elporítjuk és ismét kiizzítjuk. Izzítás után, ha szükséges, a maradékot ismét porítjuk, majd izzítjuk.

A kihűlt maradékot 5-10 ccm vízben oldjuk és alkálimentes szűrőpapíron egy 100 ccm-es Erlenmayer-lombikba szűrjük és a szűrőpapírt, valamint a tálcuskát 20-25 ccm forró vízzel quantitative utánamossuk. Célszerű olyan forróvizet alkalmazni, melybe előzőleg 1 csepp methylvörös indikátort cseppentettünk. Ha a methylvörös piros színe nem halványodott el, akkor kalium pyroborat már nincs jelen.

A lombikba átmosott 60-70 ccm-nyi kalium pyroborát oldatot a szénsav kiűzése végett



jól felforraljuk és lehűlés után 2 csepp methyl-vörös indikátor jelenlétében  $n/20$  HCl-al narancsszínig titráljuk. /kb. 2-3 ccm  $n/20$  HCl fogy./

Ha a meghatározást helyesen végeztük, akkor a titrált folyadék sósavval való megsavanyítás után baryumchloriddal nem ad csapadékot. Tehát sulfathoz kötött kalium már nincs jelen, mert izzításkor a kén maradék nélkül kéndioxydgáz alakjában eltávozott.

A kalium sulfogujacolicum-tartalmát meghatároztam a kalium componens alapján a később tárgyalt  $n/10$  kalium sulfogujacolicum-oldatból gravimetrikusan is, hogy a két módszer szerint kapott eredményeket összehasonlíthassam.

A gravimetrikus meghatározást a következőképpen hajtottam végre:

Porcellán csészébe bemértem a meghatározandó kalium sulfogujacolicum-oldatból különböző mennyiségeket. Adtam hozzá 10 ccm koncentrált salétromsavat és vízfürdőn bepároltam. - A maradékot a salétromsav elűzése végett 5 ccm conc. HCl hozzáadása után ismét bepároltam. A száraz maradékot kevés sósavval megsavanyított



vizzel egy kb. 100 ccm-es főzőpohárba quantitative átmostam. Ezután az oldathoz 5 ccm  $\text{HClO}_4$ -at adtam és aszbesztdróthálón addig pároltam, míg az oldat erősen nem füstölgött. A dróthálóról levett oldathoz alkoholt adtam és a kiváló  $\text{KClO}_4$  kristályokat 1 G 4 jelzésű jénai szűrőtégelyen kiszűrtem. A szűrőn lévő kristályokat  $\text{HClO}_4$ -as alkohollal mostam.

A tégelyt szárítószekrényben  $136^\circ\text{C}$ -on 1 óráig szárítottam, majd exiccatorban való lehűtés után mértem.

Összehasonlító eredményeimet az I.sz. táblázatban foglaltam össze.

Magyarázat az I.sz.táblázathoz.

- A. rovat = Bemért n/10 kal.sg. ccm.
- B. " = Számított Ksg. gr.-ban.
- C. " = Az O.K.I. pyroboratos módszere szerint elf. n/20  $\text{HCl}$  ccm.
- D. " = Talált Ksg.mennyiség gr-okban.
- E. " =  $\text{KClO}_4$ -ból számított Ksg gr-ban.
- F. " = O.K.I.módszere és számított Ksg tartalom közötti különbség.
- G. " = Gravimetrikusan kapott Ksg-tartalom és számított Ksg-tart.közi különbség gr.

I. Táblázat.

A.	B.	C.	D.	E.	F.	G.
30	0.2433	19.85 19.80 19.90	0.2415	0.2431	-0.0018	-0.0002
25	0.2027	16.70 16.65 16.45	0.2019	0.2030	-0.0008	+0.0003
20	0.1622	13.25 13.20 13.15	0.1606	0.1620	-0.0016	-0.0002
15	0.1216	9.80 9.70 9.70	0.1184	0.1200	-0.0032	-0.0016
10	0.0811	6.65 6.60 6.45	0.0798	0.0815	-0.0013	+0.0004



Mint a táblázatból láthatjuk, mind a pyroborátos, mind a gravimetriás módszer igen kis kísérleti hibákkal pontosan végrehajtható. A számított kalium sulfogujacolicum-tartalom 98.5 - 100 % között ingadozik. A felhasznált készítmény igen tiszta volt az V.holland gyógyszerkönyv szerint megengedett 3.6 ccm n/10 HCl helyett csak 1.8 ccm n/10 HCl-t fogyasztott 1 gr-ja /indikátorul methylorenget használva/.

Tekintettel arra, hogy az O.K.I. a kalium sulfogujacolicumot a kalium componens alapján határozza meg, a Kolthoff-Brixen által átjavított dipikrylaminos eljárást alkalmaztam a kalium sulfogujacolicum tartalmi meghatározására.

A dipikrylamin a kalium ion qualitativ kimutatásán kívül igen alkalmas annak gravimetrikus, titrimetrikus és kolorimetrikus uton való mérésére is.<sup>9/</sup>

---

9/ I.M.Kolthof és G.H.Bendix: Chem Ztrblatt 1940.I.2682.

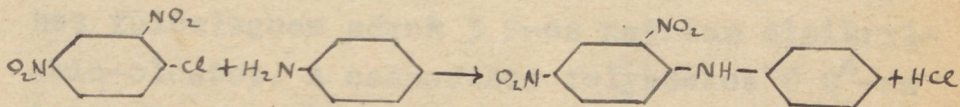
A.Winkel és H.Maas: Angew.Chem.49.827./1936./

N.S.Polnektoff: Mikrochem.14,265. /1933-34./

J.Kielland: Ber.Deutsch Chem.Gesellsch.71,220.

1938.

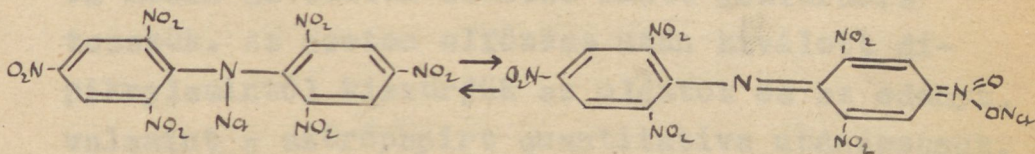
Maga a dipikrylamin vízben nem oldódó citromsárga por.<sup>10/</sup> Előállítható anilinból és annak vegyületeiből ortho, vagy para dinitrochlorbenzolból:



Ennek a sornak számunkra legértékesebb tagja a hexanitrodiphenylamin, mely a diphenylamin nitrálása által keletkezik.

Heves robbanóanyag, natrium és ammonium sója "aurantin" kereskedelmi név alatt általánosan elterjedt bőr- és selyemfestő anyag. Ezen kívül a fotográfiában használt szinszűrőknél is felhasználják.

Sóinak két tautomer alakját ismerjük. Az egyik piros, a másik sárga anyag, tehát chromoisomerek.





A kalium ion gravimetrikus meghatározása dipikrylaminnal a következőképpen történik:

Neutrális, vagy gyengén lúgos oldathoz főlöszlegben adunk 3 %-os natrium dipikrylamín-oldatot. A csapadékos folyadékot  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ra lehütjük és filtrumpapírra gyűjtve a kalium-dipikrylamínból álló csapadékot jeges vízzel utánamossuk, majd  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on állandó súlyig szárítjuk és mérjük.

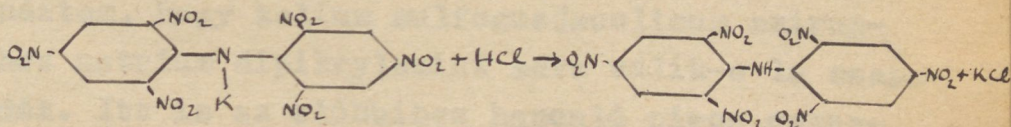
Ezzel a módszerrel 5-10 mgr kalium 10 ccm vízben jól meghatározható.

A kalium meghatározása titrimetrikusan, acidimetriálisan történik.

Az előbbi részben leírt módon kapott kalium dipikrylamínból álló csapadékot acetonban oldjuk és ismert mennyiségű főlös savat adva hozzá az aceton elűzése miatt gőzfürdőre tesszük. Az aceton elfőzése után kiválatott dipikrylamintól kiszűrjük az oldatot és az edényt, valamint a szűrőpapírt quantitative utánamossuk. Az ily módon nyert oldatot felforraljuk a szén-

dioxyd elűzése céljából és még forrón a sav feleslegét NaOH oldattal visszamérjük, jelzőül bromthymolkéket használva.

A bromthymolkék indikátor átcsapási zónája  $p_H = 6.2 - 7.6$  közé esik. 6.2 -ig sárga, 7.6 -tól kék színt ad, tehát az átcsapási szín sárga és kék keveréke: zöld lesz.<sup>11/</sup>



Vizsgálatomnak az volt a célja, hogy a kaliumot a thioecolban direkt meghatározhassam.

E végből szükségem volt egy 3 %-os natrium dipikrylamin-oldatra. Sajnos azonban csak dipikrylamint tudtam beszerezni, azt tehát előbb sóvá kellett alakítanom. Ugy jártam el, hogy kiszámítottam a dipikrylamin molekula súlyát és bürettából n/10 NaOH oldatból éppen elegendőt hozzácseppegtetve vízfürdön gyengén melegítettem, míg a sárga csapadék fel nem oldódott. Ezután a folyadékot megszűrve félretettem.

11/ I.M.Kolthoff: Die Massanalyse I. 101.





Az ily módon elkészített natrium dipikrylamin oldatból adtam a kalium sulfogueajacolicum vizes oldatához és megfigyeltem a cinobervörös csapadék keletkezését. Tehát a thiocolból a kalium direkt uton leválaszthatónak bizonyult.

Ugyancsak elővizsgálat céljából megnéztem, hogy kalium sulfogueajacolicum sziruphoz natrium dipikrylamint adva válik-e le csapadék. Itt is az előbbihez hasonló piros csapadék vált le, tehát ez a próbán is pozitívnak bizonyult. Most még egy vakpróbát is csináltam cukorsziruppal, illetőleg narancssziruppal, annak a megállapítására, hogy a cukor, illetőleg narancshéjkivonat jelenléte nem hat-e zavarólag a kalium leválására. Nincs szükség tehát a szirup beszárítására, sem elhamvasztására, mert a kalium a felhígított szirupból egyenesen meghatározható.

A stöchiometriaí számítások a következők:

16 lombikba szűrtem és kevés vízzel utánamos-  
tam. Az oldatot a  $\text{CO}_2$  zavaró jelenléte miatt  
felforraltam /a bromthymolkék, hasonlóan a phe-  
nolphtaleinhez  $\text{CO}_2$ -ra igen érzékeny/ és két  
csepp bromthymolkék indikátort adva hozzá, azon  
forrón titráltam n/20 NaOH-gal, míg a kezdet-  
ben sárga oldat zöld színt nem mutatott. Ha a  
kapott ccm-ek számát /ami egyenlő a káliumhoz  
nem kötött, azaz fölös n/20 HCl mennyiségével/  
levonjuk a hozzáadott fölös /40 ccm/ n/20 HCl  
ccm-einek a számából és a különbséget megszo-  
rozzuk a kalium sulfoguaiajalicum faktorával  
/0.012115/, megkapjuk a bemért kalium sulfoguaia-  
colicumban talált tiszta sulfoguaiajalicum mennyi-  
ségét. Ha pedig az így kapott eredményt eloszt-  
juk a mérés alá vitt anyag súlyával, akkor a  
százalékot kapjuk.



II. Táblázat.

Bemért Ksg. gr	Elfogyott n/20 HCl ccm	Talált Ksg gr	K.mennyi- ség.	%
0.30	24.80 24.82 24.85	0.3008	48.53	100.3
0.20	16.6 16.55 16.5	0.2005	32.35	100.3
0.10	8.35 8.3 8.25	0.1000	16.30	100.0

$C_7H_7O_5SK$   $\longrightarrow$  Ksl.dipikrylamin  $\longrightarrow$  HCl  
242.3  $\longrightarrow$  1 lt n/HCl  
121.15  $\longrightarrow$  1 lt n/2 HCl  
1.2115  $\longrightarrow$  100 ccm n/20 HCl  
0.012115 = faktor 1 ccm n/20 HCl

A meghatározást a következőkép kiviteleztem:

Lemértem a kalium sulfogvajacolicumból 0.20 gr körüli mennyiséget és egy 50 ccm-es lombikba téve kevés /cca 4 ccm/ vízben feloldottam, majd 10 ccm 3 %-os natrium dipikrylamint adva az oldathoz, a kaliumot kicsaptam. A tökéletes kiválás biztosítására a palackot jég közé állítottam, majd a kiválott csapadékot szűrőre gyűjtöttem és jeges vízzel átmostam. A csapadékot 15 ccm acetonnal quantitative egy 200 ccm-es főzőpohárba vittem és fölös, 40 ccm n/20 HCl-t adva hozzá az aceton elűzése végett hevítettem, vízfürdön. Hevítés alatt a sósav hatására dipikrylamin keletkezik és vízben oldhatatlan lévén, sárga csapadék alakjában kiválik

A savanyu csapadékos folyadékot titrá-



Feladatomban nem csak a kalium sulfoguaia-  
colicum kémiai praeparátumának a vizsgálata, ha-  
nem a kalium sulfoguaiajaci szirup hatóanyag tar-  
talmának a vizsgálata is. A gyógyszerkönyv sze-  
rint a szirup 5 % kalium sulfoguaiajaci tartal-  
maz és készítését a következőképpen írja elő:

Rázogass jól zárt edényben 75 gr tömény  
narancshéj-festményt előbb 7.5 gr steril bolusz-  
szal, majd 40 gr vízzel és szűrd a folyadékot  
papirosra megmért palackba. Oldj e közben gőz-  
fürdőn melegítve 600 gr cukrot 240 gr vízben és  
öntsd a még langyos oldatot is a palackba, azu-  
tán egészítsd ki a palack tartalmát forralt víz-  
zel 950 gr-ra. Tegy végül a sziruphoz 50 gr ka-  
lium sulfoguaiajaci és rázogasd az elzárt palac-  
kot időnként addig, míg a kalium sulfoguaiajaci  
fel nem oldódott. A kész szirupot szűrd meg pa-  
pirosra.

Narancssárga színű, narancshéj illatu  
és zamatu, gyengén guajaci-szagu, tiszta-átlát-  
szó folyadék. Sűrűsége 1.32 - 1.33.

Ha néhány cseppjét izitólemezken mele-  
gitve beszárítod, majd a maradékot óvatosan to-

vább hevited, az égett cukor és guajacol szagot árasztva ég. A felpuffadt, megszenesedett maradék sósavval megnedvesítve hidrogensulfid szagot áraszt és újból lángba tartva azt fakóbolya színre festi.

Ha a szirup 0.5 gr-os próbáját 20 ccm vízzel hígítod, a folyadék egy csepp ferri-chlorid-oldattól élénk ibolyaszínt öltön.<sup>12/</sup>

A szirup vizsgálatát dipikrylaminos módszerrel is elvégeztem, 4 gr körüli szirupmennyiséget mértem be, ami kb. 0.20 gr. kalium sulfogujacolnak felel meg. A bemérést 50 ccm-es főzőpohárban végeztem és kevés /10 ccm/ vízzel hígítva úgy jártam el, mint azt az előbbiekben leírtam volt.

Eredményeimet a III.sz. táblázatban foglaltam össze.



III. Táblázat.

Bemért szörp gr	Ksg.tart. gr	Elfogyott HCl ccm	Talált Ksg. gr.	%
4.9648	0.2482	20.55	0.2489	5.015
3.6712	0.1836	15.20	0.1841	5.005
3.2864	0.1643	13.60	0.1648	5.015

E módszerrel a gyógyszerkönyvnek pontosan megfelelő eredményeket kaptam; az értékmeghatározást a cukor jelenléte egyáltalán nem zavarja, mivel a meghatározást a szirupban közvetlenül el lehet végezni, úgy a módszer sokkal kevesebb időt vesz igénybe és jobb eredményeket ad, mint a hosszadalmas pyroborátos eljárás.

Meghatározás az "S"-tartalom alapján.

Alapja lehet a kal.sulfoguajec. tartalmi meghatározásnak az a kémiai reakció, hogy a molekulában lévő sulfon-csoportot sulfáttá oxydáljuk és gravimetrikusan, vagy titrimetrikusan mérjük.

A klasszikus módszer szerint úgy járunk el, hogy a söt conc. salétromsavval többször megcseppentjük és mindannyiszor szárazra pároljuk. Az oxydatio alkalmával kapott sulfátot  $\text{BaCl}_2$ -val leválasztjuk, szűrjük és kilizitjuk, s mint  $\text{BaSO}_4$ -ot mérjük.

Ennél a quantitativ vizsgálatnál természetesen előfeltétel az, hogy a vizsgálandó anyag szennyezésként, illetve hamisításként ne





tartalmazzon sulfátot. Utóbbi jelenléte azonban már a qualitativ vizsgálatnál kiderül, ugyanis a gyógyszerkönyv előírja, hogy sósavval magssavanyítva baryumchloridtól ne változzék.

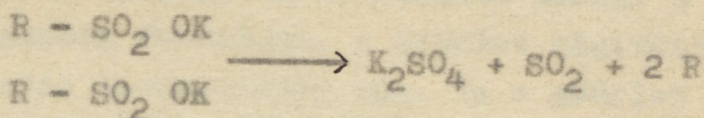
A meghatározás pontosságának másik követelménye az, hogy a vizsgálandó kal. sulfo-guajac. ne tartalmazzon dikáliumsót, mert ebben az esetben méréskor alacsonyabb értéket kapnánk. A monokáliumsónak a molekula súlya kisebb a dikáliumsóénál, hisz 1 gr atomsúlynyi H van substituálva 39 gr-nyi K-val. A dikáliumsó jelenlétét a már ismertetett módon zárjuk ki. /1 gr kal. sulfo-guajac. ne fogyasszon 3.6 ccm n/10 HCl-nál többet jelzőül használt 2 csepp methylorange mellett/.

A túl nagy kristályvizardartalmat oly módon zárjuk ki, hogy a sót 105-110 C<sup>o</sup>-on szárítjuk. A százalékra átszámított kristályvizardtartalom ne legyen 3-nál nagyobb.

Ha a vizsgálandó kal.sulfoguajac.-ot az előbbi vizsgálatoknál megfelelően találjuk, akkor - mint erre vonatkozó saját kísérleteim is igazolják - Rupp mercuráló módszerével 95 %

körüli tiszta kal.sulfoguaajac. tartalmat kapunk.

13/ Rojahn és Struffmann azt javasolják, hogy a kal. sulfoguaajac. elégettése után visszamaradt hamu sulfát tartalmából következtessünk annak kal.sulfoguaajac.tartalmára. Feltételezik, hogy 2 mol. kal. sulfoguaajac-ból elégetéskor 1 mol  $K_2SO_4$  és 1 mol.  $SO_2$  gáz keletkezik:



igy a hamuban a sulfátnak csak a fele található meg, amit baryumsulfátként gravimetrikusan mérnek. Ennek a száraz égetésnek hátránya, hogy az org. anyag elszenesedése a sulfátot is redukálhatja, ami quantitative veszteséggel jár. A szerzők tényleg észleltek az elégetéskor keletkezett gázokban kénhidrogént.

Ha a kal.sulfoguaajac.-ot conc. salétromsavval nedves úton oxydáljuk és a baryumchloriddal lecsapott baryumsulfátot mérjük, akkor a meghatározás igen hosszadalmassá válik.

---

13/ Apoth. Ztg. 1926. 620. és 375. old.



Sztankay Aba <sup>14/</sup>módszere: 10 gr. szirupot Kjehtdal-lombikba bemérve 10 ccm conc. salétromsavval kezelünk. A rézsut állított lombikot eleinte gyenge hőnél melegítjük, később 15-20 percig forraljuk, forralás után 30-40 ccm lepárolt vizet adunk hozzá, s az állandóan forrásban tartott kémléhez egy bürettából 55-56 ccm n/10 baryumchlorid-oldatot adunk. A kémlét 2-3 percig forraljuk. A szűrlet higitott kénsavtól alig zavarosodjék még. Ha a szűrlet baryumchlorid oldattal megzavarosodik, a vizsgált szirupban 7 %-nál több kalsulfoguaajac. /Ez a módszer a III. Magyar Gyógyszerkönyvre lett kidolgozva./

Sztankay módszere quantitativ próba. Ha a szirup 7 %-nál több, vagy kevesebb ható anyagot tartalmaz, csak abban az esetben tudjuk annak tényleges mennyiségét megállapítani, ha újabb próbát végzünk több, illetve kevesebb baryumchloridot alkalmazva. Hátránya ennek a módszernek, hogy részint hosszadalmas, részint pedig nem ad pontos értéket.

---

14/ Dr. Dávid L.: Gyógyszerészet II. Mennyileges vizsgálatok. 1929. 78. old.

A probléma egyszerűsítése csak titrimetrikusan képzelhető el. <sup>15/</sup> M. Dominikievicz dolgozott ki egy titrimetrikus eljárást. Meghatározásának az alapja a klasszikus /Carius-féle/ módszer, mely az organikus sulfocsoportot kaliumnitrát jelenlétében conc. salétromsavval sulfáttá oxydálja. A reactioelegyet bepárolta és a salétromsavat sósavval üzte el. Forrón fölös n/10  $\text{BaCl}_2$ -vel lecsapta a sulfátot és ammoniával való neutralizálás után az n/10  $\text{BaCl}_2$  feleslegét n/10  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  oldattal mérte vissza. Jelzőül benzidinpapirost használt. A kaliumkromát feleslege esetén az elegy kivett cseppje benzidinpapiroson kék színt ad. Dominikievicz eljárása már határozott lépést mutatott az "S"-tartalom titrimetrikus eljárása felé.

Ez a módszer hívta fel figyelmemet arra, hogy nem volna-e mód a sulfát egyszerűbb és pontosabb titrimetrikus meghatározására. Kolthoff jodometrikus sulfátmeghatározását találtam <sup>16/</sup> a legalkalmasabbnak egyszerűsége és quantitativ használhatósága miatt. Természetesen e

---

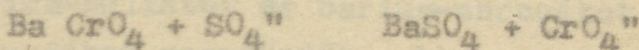
15/ Chem.Ztrblatt. 1931.II. 284.old.

16/ Kolthoff-Menzel: Die Massanalyse II.2.auf. 450.old.



módszert a kal. sulfogujac.-hoz kellett módosítanom.

Kolthoff meghatározásának lényege, hogy a sulfátra sósavas közegben bariumkromát suspensióval hatunk. A sulfát a chromátot lehasítja barium kötéséből:



Theoretikusan akkor van egyensúly, ha

$$\frac{[\text{SO}_4'']}{[\text{CrO}_4'']} = \frac{L.\text{BaSO}_4}{L.\text{BaCrO}_4}$$

ebből az egyensúlyból arra lehetne következtetni, hogy a sulfát meghatározás bariumchromáton keresztül nem ad használható eredményt. Mégis a praktikus kutatásokból azt állapították meg, hogy a már leválasztott bariumsulfát csak nagyon lassan lép reakcióba a bariumkromát ionjával  $[\text{CrO}_4]$ -el/.

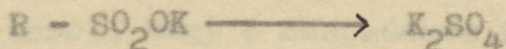
Ez a tény pedig felhasználható sulfát meghatározásra, tudva azt, hogy a bariumsulfát nemcsak vízben, de savakban is praktice oldhatatlan, szemben a bariumkromáttal, mely savakban oldódik.

Ha most savanyu /sósavas/ sulfátoldatot

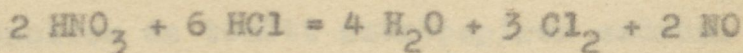
reagáltatunk fölös báriumkromáttal, ugy a barium-sulfát quentitative leválik. Ezután az oldatot semlegesítvén azt látjuk, hogy a bariumkromát feleslege ismét kiválik /neutrális közegben a báriumkromát oldhatatlan/, míg a sulfát miatt bariumját vesztett chromát-ion oldatban marad. Ha a barium-sulfátot és barium-chromátot tartalmazó folyadékot megszűrjük, akkor csak a sulfát-tal egyenértékű chromation marad az oldatban, ami jodometrikusan simán mérhető.

Kolthoff módszerét a kalium sulfogujac.-ra a következőképpen alkalmaztam:

A meghatározandó anyagot kevés vízben oldottam kis porcellán-tálban; adok hozzá 0.5 gr  $\text{KNO}_3$ -t és 10 ccm conc.  $\text{HNO}_3$ -t. Az elegy megvörösödik. Vízfürdön szárazra pároltam az egészet, ezalatt a sulfoncsoport sulfáttá oxydálódott:



A szárazmaradékot a nátrát nyomainak elűzése végett 5 ccm conc. sósavval elbontottam és ismét bepároltam.





A nátrát jelenléte ugyanis a meghatározásnál alkalmazott sósavas közegben jódot szabadít fel, ami a meghatározást - mint a későbbiekben látni fogjuk - zaverná.

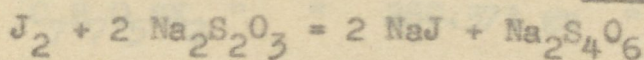
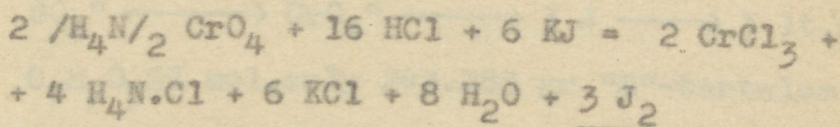
A vízfürdőről levett porcellán tálat aszbesztdrótháló felett teljes beszáradásig óvatosan hevítjük, majd lehülés után egy 200 ccm-es mérőlombikba quantitative belemossuk. Az oldathoz 4 n. HCl-t adunk és a folyadékot enyhén forrásban tartva fölös bariumchromát suspensiot pipetázunk hozzá. Az oldatot pár percig még forrásban tartjuk, hogy a báriumsulfát nagyobb szemcsékké tömörüljön és könnyebben kiszűrhető legyen:



A forró csapadékos folyadékot lehütjük, ammonieoldattal meglugosítjuk, a fölös bariumchromát leválasztása céljából. /A lugosság felismerhető arról, hogy a csapadékos folyadék é-lénksárga színt ölt./ A sulfáttal egyenértékű chromation, mint ammoniumchromát oldatban marad.

A csapadékos folyadékot ezután jelig kiegészítem és tömött szűrőpapíron szűröm.

A szüredékből 100 ccm-t kipipettázok és 1 gr. jódkáli, valamint 15 ccm 4 n. HCl-t adok hozzá. 5 perc múlva a felszabadult jódot n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -al mérem, jelzőül keményítő oldatot használva. Az eleinte jódtól barna folyadék a titrálás befejezése után zöldszinű a redukálódott  $\text{Cr}^{\text{III}}$  ionoktól.

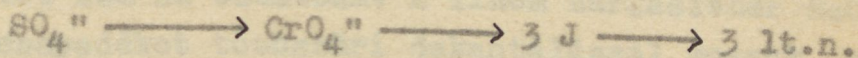
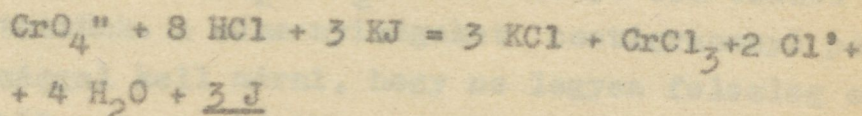


A kal.sulfoguajac. értékmeghatározása a "S" componens alapján, annak szulfáttá való oxydálásán keresztül azért látszik megfelelőbbnek, mert, ha a kal.sulfoguajac. a dolgozatom elején ismertetett isomerekből áll is, az a "S" meghatározásának szempontjából lényeges szerepet nem játszik. A dikáliumsó minimális jelenléte vagy a kristályvizzel kristályosodó isomer 5 monokáliumsó mennyisége a normális kereskedelmi áruknál olyan csekély, hogy meghatározásomat quantitativ practice nem befolyásolja.





Stöchiometriaai számítás:



$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{SK}$  mol.suly 243.283 gr "S"-tartalom 13.18 %

$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_5\text{SK}_2$  " " 280.371 gr " " 11.44 %

243.283 Ksg.  $\longrightarrow$  32.06 gr "S"  $\longrightarrow$  96.06 gr  $\text{SO}_4^{''} \longrightarrow 3$  l.

81.0942 " 10.686 " " 32.02 "  $\text{SO}_4^{''}$  1 "

0.00810942 = faktor = 1 ccm n/lo J.

A meghatározáshoz szükséges oldatok:

n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  oldat.

Keményítő oldat.

$\text{BaCrO}_4$  suspensio.

n/lo Kal.sulfogvajec.-oldat.

$\text{BaCrO}_4$  suspensio készítése Bruhns szerint: 17/

29.45 gr  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ot és 20 gr  $\text{KHCO}_3$ -ot oldunk 750 ccm vízben, forraljuk míg a termelődött  $\text{CO}_2$  gáz

17/ Kolthoff-Menzer: Die Massanalyse /1931/II.2.

teljesen el nem távozott. Lehűlés és szűrés után azonnal olyan oldattal elegyítjük, melyet 46.86 gr  $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -ból és 250 ccm vízből készítettünk. A sómennyiségeket centigrammnyi pontossággal kell mérni, hogy ne legyen felesleg egyikből sem az oldatban. A finom sárgásfehér  $\text{BaCrO}_4$  csapadékot többszöri dekantálással mossuk, míg a mosóvíz baryumra, chloridra és chromátra vizsgálva negatív nem lesz. Az ily módon jól kimosott  $\text{BaCrO}_4$  csapadékot vízzel 500 ccm-re kiegészítettem és üveg dugós üvegbe tettem.

A suspensio 5 ccm-e megfelel kb. 0.5 gr  $\text{BaCrO}_4$ -nak, illetve 0.20 gr sulfátnak.

n/lo kal.sulfoguaajac.-oldat készítése:

A kal.sulfoguaajac.pontosabb és gyorsabb adagolása céljából készítettem egy, a sulfat,illetőleg chromat által felszabadított jódra számított n/lo kal.sulfoguaajac.-oldatot.

Mérendő 8.1094 gr Ksg  $\longrightarrow$  1000 ccm vízre

A módszer gyakorlati kivitele a következő:



Kb. 100 ccm-es porcellánxsészébe bemé-  
tem pontosan pl. 25 ccm n/10 kal. sulfoguajac.-ol-  
datot. 0.50 gr  $\text{KNO}_3$  és 10 ccm conc. salétromsav  
hozzáadása után vízfürdőm az egészet bepároltam,  
majd 5 ccm tömény sósav hozzáadása után ismét  
bepároltam és aszbesztdróthálóra téve kis láng-  
gal gyengén kihevitettem.-

A kihűlt száraz maradékot tölcséren  
keresztül egy 200 ccm-es mérőlombikba mostam át  
és a tölcsért is quantitative utánamostam.

A feloldott szárazmaradékhoz pipettá-  
val 5 ccm 4 n.  $\text{HCl}$ -t adtam, majd gyenge forralás  
közben 5 ccm  $\text{BaCrO}_4$  suspensiót.

A csapadékos folyadékot 5 percig to-  
vább forraltam. A csapvízzel lehűtött elegyhez  
annyi ammoniát adtam, hogy az világossárga színű  
legyen.

A jelig kiegészített és jól összerá-  
zott csapadékos elegy szüredékéből 100 ccm-t tit-  
ráló lombikba pipettáztam át.

1 gr  $\text{KJ}$  és 15 ccm 4 n.  $\text{HCl}$  hozzáadása  
után a kiváló jódot 5 perc elteltével, keményi-  
tőoldatot használva indikátorul, n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ol-

dattal mértem.

A n/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  elhasznált ccm-einek számát 2-vel megszorozva kapjuk a 25 ccm n/10 kal.sulfoguajac. oldatra eső mérőoldatfogyasztást, amit 4-gyel megszorozva a százaléket kapjuk.

A módszer pontosságának és használhatóságának ellenőrzésére csökkenő kal.sulfoguajac. mennyiségeket határoztam meg, megfigyelve, hogy mi az a legkisebb határérték, ahol - a kísérleti hibák határán belül - még elfogadható eredményt kapok.

A titrimetrikus módszer mellett párhuzamosan gravimetrikusan is meghatároztam a sulfát mennyiségét a következő módszerrel:

A már előbb említettem módon  $\text{KNO}_3$  conc.  $\text{HNO}_3$  és conc.  $\text{HCl}$ -vel kezelt kal.sulfoguajac-t quantitative egy cca 200 ccm-es főzőpohárba mostam és 10 ccm 10 %-os sósav hozzáadása után a gázlánggal forrásban tartott elegyhez fölös  $\text{BaCl}_2$ -t adtam. A tömörítés végett továbbforralt csapadékos elegyet ismert módon megszűrtem és ismert súlyú tégelyben elhamvasztva a  $\text{BaSO}_4$ -ot mértem.



A titrálási és gravimetrikus módszerrel kapott eredményeket az alábbi IV. táblázatban foglaltam össze, feltüntetve a százalékot.

Magyarázat a IV. táblázathoz:

- A. rovat = n/lo Ksg.-oldat ccm-ben.  
B. " = Számított Ksg.-mennyiség.  
C. " = Jodometrikus titrálásnál elfogyott  
n/lo  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ccm-einek száma.  
D. " = Talált Ksg. grammokban.  
E. " = Gravimetrikusan sulfátból számított  
Ksg. grammokban.  
F. " = Jodometrikus titrálásnál kapott százalék



IV. Táblázat.

A	B	C	D	E	F	G
30	0.2433	29.95 29.95 30.05	0.2431	0.2434	99.92	100.12
25	0.2027	25.00 24.90 24.90	0.2022	0.2023	99.75	99.80
20	0.1622	19.80 19.95 20.10	0.1620	0.1624	99.75	100.15
15	0.1216	14.90 15.00 15.00	0.1214	0.1212	99.84	99.68
10	0.0811	10.05 9.95 10.00	0.0811	0.813	100.00	100.25



A táblázatból kitűnik, hogy az uj. jodometrikus kal.sulfogujac. meghatározás a gravimetrikussal teljes összhangban van. A kettő közötti kísérleti hiba elhanyagolható. Ez az anorganikus analízisben jól bevált módszer a fent említett kísérleti körülmények betartásával, figyelembe véve a gyakorlati feltételeket, jó eredményeket ad.

Az eredményekből számított kal.sulfagujac. tartalom 100 % körül ingadozik.

Ha  $K_2SO_4$ -al szennyezett, illetve hamisított készítménnyel állunk szemben, akkor előbb sósav jelenlétében a sulfátot lecsapjuk baryumchloriddal. A kal.sulfagujacol.ugyanis sósavas közegben nem oxydálódik és így nem lép reakcióba a baryumchloriddal.

A kal.sulfagujacol.tartalmi meghatározásait a K és S componens alapján összehasonlítás végett az alábbi V.sz. táblázatban foglalom össze.

Magyarázat az V.sz. táblázathoz.

- A. rovat = A meghatározáshoz bemért n/10  
Ksg-oldat ccm-jeinek száma.
- B. " = Az ebből számított elméleti  
Ksg.-tartalom grammban.
- C. " = O.K.I. pyroboratos módszerével  
kapott százalék.
- D. " = K.componentens alapján  $\text{KClO}_4$ -ból  
számított Ksg.-százalék.
- E. " = Jodometrikusan kapott kal.sul-  
foguajac.-százalék.
- F. " = "S" componentens alapján gravimet-  
rikusan kapott Ksg.-százalék.





V. Táblázat.

A	B	C	D	E	F
30	0.2433	99.10	99.92	99.92	99.88
25	0.2027	99.61	100.15	99.75	99.80
20	0.1622	99.02	99.93	84.10	100.15
15	0.1216	97.37	98.69	99.84	99.68
10	0.0811	98.40	100.50	100.00	100.25

A syrup kal.sulfogujacolicí tartalmi meghatározása történhet kolorimetrikus úton is Rupp és v.Brixen <sup>18/</sup> szerint. Ez a módszer az oxyazofestőanyagképnek a keletkezésén *alapszik*. Reagensül diazo-oldatot használnak.

Diazo I. összetétele: 0.5 gr. sulfanilsavat 70 ccm vízben kell oldani és az oldatot 5 ccm tömény sósavval és annyi vízzel kell elegyíteni, hogy térfogata 100 ccm legyen.

Diazo II.: 0.5 gr natriumnitrit 100 ccm vízzel készült oldata.

Rupp és v.Brixen próbaoldatul 0.10 gr kalium sulfogujacol 100 ccm vízzel készült oldatát használta. A diazotált oldatok színe a narancsvöröstől a mély vörös színintenzitásig terjed. Minthogy ezeket a színintenzitásokat nagy hígításban vizsgáljuk, a narancskivonat színe nem hat zavarólag. A meghatározás menete a következő:

3.00 gr szörpöt vízzel 100 ccm-re hígítunk. Négy reagens-csőbe pedig 10-10 ccm sulfanilsav-oldatot és 10-10 ccm natriumnitrit-ol-



datot teszünk. 15 perc elteltével a csövekbe mérünk:

1./	1.00	ccm	szörpoldatot	+2	ccm	10%-os	H <sub>4</sub> NOH-t
2./	1.20	"	- " -	+	"	"	"
3./	1.50	"	- " -	+	"	"	"
4./	1.80	"	- " -	+	"	"	"

Ezután kb. 35 ccm víz hozzáadásával a megfelelő szintmagasságra hozzuk és a szörpcső színintenzitását - fehér papírlapot alkalmazva háttérül - a hasonló csövekével összehasonlítjuk

A 2. próbacsővel való színazonosság esetén a szirup 4 %-os,

a 3. próbacső 5 %-os és

a 4. " 6 %-os szirupnak felel meg.

Ezután egy szűkebbre vont kísérleti sorozattal állapítjuk meg, hogy az a szirup, mely az előbbi kísérletnél például 4 %-osnak bizonyult, vajjon 4.3, 4.6, vagy 4.9 %-os-e.

A kalium sulfoguaiajolicumot a szirupban, mint már említettem volt, a Rupp által ki-

dolgozott mercuráló módszerrel nem lehet meghatározni. A jodometrikus módszer viszont minden nehézség nélkül használható.

A szirup vizsgálatánál a következőképpen jártam el:

100 ccm-es mérőlombikba bemértam 10 gr 0.5 gr Ksg./ szirupot és vízzel jelig kiegészítettem.

Ebből az oldatból kivettem 50, 25 és 10 ccm-t kis porcellán tálba és 0.5 gr  $\text{KNO}_3$ -t, valamint 10 cm<sup>3</sup> conc.  $\text{HNO}_3$ -t adva hozzá vízfürdőn bepároltam. A  $\text{HNO}_3$  nyomok elűzése végett a maradékot 5 ccm conc.  $\text{HCl}$ -ben felvettem, ismét bepároltam és a maradékot aszbesztdrótháló felett óvatosan továbbbizzítottam.

A maradékkal úgy jártam el, mint azt a tiszta kalium sulfoguajac. tartalmi meghatározásánál ismertettem.

Titrimetrikus és  $\text{BaSO}_4$ -on keresztül gravimetrikus meghatározást is végeztem.

Párhuzamosan vizsgáltam a szirup kal. sulfoguajac. tartalmát a K componens alapján tit-



rimetrikusan /prof.Schulek pyroborátos módszere/  
és gravimetrikusan  $\text{HClO}_4$ /. Természetesen a két  
utóbbi módszernél a nedves égetésnél szokásos  
 $\text{KNO}_3$  hozzáadását mellőztem.

Eredményeimet a következő oldalon  
felfektetett összehasonlító táblázatban ismer-  
tetem, megadva a szörpre vonatkoztatott százalé-  
kot.

Magyarázat a VI.sz. táblázathoz.

- A. rovat = 1:10 higitásu Syr.kal.sulfogujac.  
oldat ccm-ként.
- B. " = Szirupoldatban foglalt számított mennyiségű kal.sulfogujac. gr-ben.
- C. " = Schulek E. pyroborátos eljárásával kapott Ksg.szirupra vonatkoztatott %-os mennyisége.
- D. " = Gravimetrikusan kapott  $\text{KClO}_4$ -el/ Ksg.-százalék.
- E. " = Jodometrikusan, sulfáton keresztül kapott Ksg. százalék.
- F. " = Gravimetrikusan,  $\text{BaSO}_4$ -ból számított Ksg. százalék.

VI.sz. Táblázat.

A	B	C	D	E	F
50	0.2500	5.12	5.03	5.00	5.012
25	0.1250	5.04	5.14	5.02	5.03
10	0.0500	5.22	5.43	5.10	5.12

A táblázat alapján mind a kalium mind a "S" componens alapján kapott eredmények közel vannak a számított értékhez és pedig a pyroborátos módszernél a szirup kalium sulfogaszec. tartalma 5.04 % - 5.22 %-ig terjed. A jodometrikus módszernél a százalékos kal.sulfogaszec.tartalom 5.0 - 5.1 között ingadozik.



## Összefoglalás

Dolgozatomban a kalium sulfoguaiajolicum és Syrupos kal. sulfoguaiajolicici érték meghatározásával foglalkoztam.

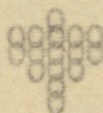
1./ Az eddigi értékmeghatározó módszerek a "K" és "S" tartalom alapján vették ki dolgozva és hosszadalmas gravimetrikus és titrimetrikus eljárások.

2./ A "S" tartalom alapján új jodometri-  
kus eljárást dolgoztam ki a Kolthoff-féle általános sulfat meghatározás felhasználásával. Meghatározásaim a gravimetrikussal összhangban állnak.

3./ A kalium-tartalom alapján Kolthoff és Bendix dipykrilaminos kalium-meghatározását alkalmaztam. Ennek a módszernek nagy előnye az, hogy a szirup vizsgálatánál sem a szín, sem a jelenlévő cukor a meghatározást nem zavarja. A vizsgálat gyors és pontos eredményeket ad.

4./ Az összehasonlító vizsgálatok anyagául felhasznált különböző származású készítmé-

nyek /Thyocol, kal.sulfoguaajac. Heyden stb./  
alig tartalmaztak dikáliumsót és nagyrészen  
az 1, 2, 4- kalium sulfoguaajacol molekulakép-  
letnek feleltek meg.-





Munkám végeztével a tanítvány tiszteletével  
mondok köszönetet szeretett Professo-  
romnak, tanítómesteremnek és hivatali  
főnökömnek Dr. D á v i d L a j o s  
e.c.ny.rk.tanár Urnak, a Gyógyszerésze-  
ti Intézet és Egyetemi Gyógyszertár  
Igazgatójának, hogy értékes utmutatá-  
saival és szaktanácsaival munkám sike-  
res befejezését lehetővé tette.

Ezuton mondok köszönetet Dr. N o v á k  
I s t v á n egyet. fővegyész Urnak,  
aki munkám menetét mindenkor szere-  
tetteljes érdeklődéssel kísérte.

